

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090098 A1

- (51) 国際特許分類: B60B 7/06, C09J 7/02, 133/26, F16D 65/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005982
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 22 日 (22.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-079651 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒173-0001 東京都板橋区本町2-3-23 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 文徳 (IKEDA, Huminori) [JP/JP]; 〒335-0005 埼玉県蕨市錦町5-1-4-4-2 リンテック株式会社内 Saitama (JP). 手綱 淳 (TEZUNA, Atsushi) [JP/JP]; 〒335-0005 埼玉県蕨市錦町5-1-4-4-2 リンテック株式会社内 Saitama (JP). 松林 由美子 (MATSUBAYASHI, Yumiko) [JP/JP]; 〒335-0005 埼玉県蕨市錦町5-1-4-4-2 リンテック株式会社内 Saitama (JP). 金沢 治 (KANAZAWA, Osamu) [JP/JP]; 〒335-0005 埼玉県蕨市錦町5-1-4-4-2 リンテック株式会社内 Saitama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE AGENT FOR AUTOMOBILE BRAKE DISC ANTIRUST FILM

(54) 発明の名称: 自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤

(57) Abstract: A pressure-sensitive adhesive agent for an automobile brake disc antirust film, which comprises an acrylic resin based pressure-sensitive adhesive agent being obtained by crosslinking an acrylic copolymer containing a unit based on a (meth)acrylamide based monomer and having a weight average molecular weight of 500,000 to 1,100,000 with a polyisocyanate compound by the utilization of the unit based on a (meth)acrylamide based monomer as a crosslinking base point. The above pressure-sensitive adhesive agent can provide an automobile brake disc antirust film which is difficult to peel off when pasted on a wheel of an automobile.

(57) 要約: 本発明は、(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位を有し、重量平均分子量が500,000~1,100,000であるアクリル系共重合体を、(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位を架橋化基点とし、ポリイソシアネート化合物で架橋させて得られるアクリル樹脂系粘着剤からなる自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤に関する。本発明は、自動車のホイールに貼付した際に剥がれにくい自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤を提供できる。

WO 2005/090098 A1

明細書

自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤

技術分野

本発明は、自動車ブレーキディスクアンチラストフィルムを自動車のホイールに貼着した際に、そのフィルムを剥がれ難くすることができる自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤に関する。

背景技術

自動車のブレーキディスクは、外部から雨水が浸入することによって、酸化され、黒錆が付着する。このような黒錆は、自動車内の静粛性、居住性を損なう原因に繋がるため、自動車のブレーキディスクには防水処理を施し、酸化を防ぐことが行われている。

従来、自動車のブレーキディスクの黒錆防止には、パルプ成型品をブレーキディスクに直接嵌め込む方法を採用していた。しかし、パルプ成型品は、耐水性が乏しく、脱着のための工程数が多いこと、コストが高いことなどのために、最近はパルプ成型品を粘着フィルムに置き換えることが提案されている（特開平7-309510号公報）。このような粘着フィルムは、アンチラストフィルムと言われ、貼付、剥離工程が簡便であること、タイヤホイールの外傷防止も可能となるという利点があり、タイヤホイールに貼付される。アンチラストフィルムには、被着体であるタイヤホイールが三次曲面形状であるため、曲面追従性が必要とされ、この見地から柔軟なポリエチレンフィルムを基材フィルムとして使用している。

一方、自動車シャーシは、ブレーキディスクの冷却のため、走行中に前方から受ける風をタイヤホイール方向に巻き込むような空力設計がなされている。このため、アンチラストフィルムは、内側から風圧を受けるため、キャリアカーでの自動車運搬走行中、又は完成車の走行テスト中に剥がれるという問題点がある。また、アルミホイールは、スチールホイールよりも加工性に優れるという利点があるために高意匠化が進んでおり、軽量化による燃費向上、材料使用量の低減に

よる環境負荷の削減、ブレーキディスクの冷却効率向上という観点から、アルミホイールは細いスポークのものが主流となっている。このため、アンチラストフィルムをアルミホイールに貼付する際には、接着面積が低下し、剥がれの問題がますます増加する傾向がある。

発明の開示

本発明は、上記課題を解決し、自動車のホイールに貼付した際に剥がれにくい自動車ブレーキディスクアンチラストフィルムに用いられる粘着剤を提供することを目的とする。

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤として、(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位を有し、重量平均分子量が500,000～1,100,000であるアクリル系共重合体を、その(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位を架橋化基点とし、ポリイソシアネート化合物で架橋させて得られるアクリル樹脂系粘着剤を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位を有し、重量平均分子量が500,000～1,100,000であるアクリル系共重合体を、その(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位を架橋化基点とし、ポリイソシアネート化合物で架橋させて得られるアクリル樹脂系粘着剤からなることを特徴とする自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤を提供するものである。

また、本発明は、上記自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤において、前記アクリル系共重合体中の(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位の含有量が前記アクリル系共重合体100質量部当たり0.01～30質量部である自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤を提供するものである。

また、本発明は、上記自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤において、200～380nmの波長領域の分光透過率が0～20%となるよう

に、アクリル樹脂系粘着剤 100 質量部当たり 0.01～20 質量部の割合で紫外線吸収剤を含有させている自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤を提供するものである。

さらに、本発明は、上記の粘着剤からなる粘着剤層が表面基材フィルムの片面に設けられていることを特徴とする自動車ブレーキディスクアンチラストフィルムを提供するものである。

本発明の粘着剤からなる粘着剤層を表面基材フィルムの片面に設けた自動車ブレーキディスクアンチラストフィルムは、その粘着剤層の表面が対向して接するように、ホイールに貼付した場合、剥がれ難く、自動車のブレーキディスクへの黒錆の防止性に優れている。

発明を実施するための好ましい態様

本発明の自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤は、(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位を有し、重量平均分子量が 500,000～1,100,000 であるアクリル系共重合体を、(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位を架橋化基点とし、ポリイソシアネート化合物で架橋させて得られるアクリル樹脂系粘着剤からなる。

(メタ)アクリルアミド系モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド；エトキシメチルアクリルアミド、プロポキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、エトキシメチルメタクリルアミド、プロポキシメチルメタクリルアミド、ブトキシメチルメタクリルアミドなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのN-アルカノール化(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。(メタ)アクリルアミド系モノマーの炭素数は、3～10 が好ましく、3～8 が特に好ましい。

アクリル系共重合体は、上記の(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位の他に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルに基づく単位、及び必要に応じてその他の共重合性モノマーに基づく単位を有する。

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル

酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸イソドデシル、及びメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソオクチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸イソドデシルなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの炭素数は、4~16が好ましく、4~10が特に好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、1種又は2種以上を組合わせて用いることができる。

その他の共重合性モノマーとしては、上記の(メタ)アクリル酸アルキルエステルに、ヒドロキシル基、メチロール基、グリシジル基、エチレンジイミノ基、イソシアネート基などの極性基の1種以上が置換された共重合性モノマーが挙げられる。また、その他の共重合性モノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルニトリル化合物；スチレン、ビニルピリジンなどのビニル芳香族化合物；ブタジエン、クロロプレンなどのジエン化合物などが挙げられる。その他の共重合性モノマーとしては、ビニルエステルが好ましい。その他の共重合性モノマーは、1種又は2種以上を組合わせて用いることができる。

アクリル系共重合体は、上記の(メタ)アクリルアミド系モノマーに、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、及び必要に応じてその他の共重合性モノマーを共重合させることにより得ることができる。共重合は、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの種々の形式により行うことができ、重合開始剤の存在下で共重合させることが好ましい。重合開始剤としては、過酸化物系重合開始剤、アゾ系重合開始剤などが好ましく挙げられる。

アクリル系共重合体における、(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位

の含有量は、アクリル系共重合体100質量部当たり0.01～30質量部が好ましく、0.1～20質量部がより好ましく、0.5～9質量部がさらに好ましく、1～5質量部が特に好ましい。

アクリル系共重合体における、(メタ)アクリル酸アルキルエステルに基づく単位の含有量は、アクリル系共重合体100質量部当たり65～95質量部が好ましく、70～90質量部がより好ましく、75～85質量部が特に好ましい。

アクリル系共重合体における、その他の共重合性モノマーに基づく単位の含有量は、アクリル系共重合体100質量部当たり5～30質量部が好ましく、10～25質量部がより好ましく、15～20質量部が特に好ましい。

アクリル系共重合体は、重量平均分子量が500,000～1,100,000であり、好ましくは600,000～1,000,000であり、特に好ましくは650,000～950,000である。

本発明の粘着剤は、上記アクリル系共重合体を、(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位を架橋化基点とし、ポリイソシアネート化合物で架橋させて得られるアクリル樹脂系粘着剤からなる。

ポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート(TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、水素化トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びその水添体、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、ポリイソシアネートプレポリマー、ポリメチロールプロパン変性TDIなどが挙げられる。ポリイソシアネート化合物としては、ジイソシアネート化合物、トリイソシアネート化合物、テトライソシアネート化合物、ペンタイソシアネート化合物が好ましく、ジイソシアネート化合物、トリイソシアネート化合物が特に好ましい。

ポリイソシアネート化合物による架橋は、(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位とポリイソシアネート化合物とが反応することにより行われる。詳しくは、(メタ)アクリルアミド系モノマーに基づく単位のアミド基とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基とが反応し、ウレア結合又はビウレット結合を形成することにより行われる。この架橋により、本発明の粘着剤は、優れた粘着

力と凝集力を兼ね備えることとなり、自動車アンチラストフィルム用強粘着再剥離型粘着剤として優れた性能を発揮する。

ポリイソシアネート化合物の架橋量を調整することで、種々の塗装面に対し必要な粘着物性を発現させることができる。ポリイソシアネート化合物の使用量は、アクリル系共重合体 100 質量部に対して、0～20 質量部が好ましく、0.01～10 質量部が特に好ましい。ポリイソシアネート化合物は、1 種又は 2 種以上を組合わせて用いることができる。

架橋に際しては、アクリル系共重合体とポリイソシアネート化合物とは、十分に混合することが好ましく、特に溶剤中で十分に混合することが好ましい。溶剤中のアクリル系共重合体とポリイソシアネート化合物の合計濃度は、20～80 質量%が好ましく、30～70 質量%が特に好ましい。溶剤としては、酢酸エチルなどの脂肪酸エステル、メチルエチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。溶剤は、1 種又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。溶剤は、アクリル系共重合体の重合溶剤をそのまま用いてもよい。

架橋温度は、適宜選定すればよいが、通常 0～100℃であればよく、10～40℃が好ましい。架橋は、溶液状態で行われてもよいし、塗布後の乾燥中または乾燥後に行われてもよい。

本発明の粘着剤には、200～380 nm の波長領域の分光透過率が 0～20%となるように、本発明の粘着剤に紫外線吸収剤を含有させることが好ましい。紫外線吸収剤の含有割合としては、アクリル樹脂系粘着剤の固形分 100 質量部当たり 0.01～20 質量部が好ましい。紫外線吸収剤を含有させることにより、耐候性を向上させると共に、屋外に長期間曝される場合にも、被着体への糊残りなくフィルムを剥離することができる。

紫外線吸収剤の具体例としては、ヒドロキノン系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤などが挙げられる。

ヒドロキノン系紫外線吸収剤としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンジ

サリチレートなどが挙げられる。サリチル酸系紫外線吸収剤としては、フェニルサリチレート、パラオクチルフェニルサリチレートなどが挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンゾイルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホンベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-ナトリウムスルホベンゾフェノン、4-オキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロルベンゾフェノンなどが挙げられる。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第3ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸ブチルエステルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5,6-ジクロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-エチルスルホンベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-第3ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-第3ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)-5-メトキシベンゾトリアゾール、2-(2'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ステアリルオキシ-3',5'-ジメチルフェニル)-5-メチルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-カルボン酸フェニル)ベンゾトリアゾールエチルエステル、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-第3ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ第3ブチルフェニル)-5

ークロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-フェニルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-シクロヘキシルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4', 5'-ジメチルフェニル)-5-カルボン酸ベンゾトリアゾールブチルエステル、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4', 5'-ジクロル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)-5-エチルスルホンベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-フェニルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)-5-メチルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸エステルベンゾトリアゾール、2-(2'-アセトキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第3ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2~2'-メチレンビス[6-(2-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール]などが挙げられる。シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-シアノー3, 3-ジフェニルアクリル酸エチル、2-シアノー3, 3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

これらの紫外線吸収剤のうち、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好適である。特に、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、及び2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンが好ましく、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5, 6-ジクロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-第3ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-第3ブチルフェニル)

ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ第3ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-フェニルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第3ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールが好ましい。

これら紫外線吸収剤は、1種又は2種以上を組合わせて用いることができる。

また、紫外線吸収剤と共に、光安定剤、酸化防止剤などの耐候助剤の1種以上を適宜含有させることができる。

また、上記粘着剤には、必要に応じて粘着付与剤、軟化剤、レベリング剤、シランカップリング剤、填料、染料又は顔料などの着色剤、溶剤などの1種以上を適宜配合することができる。

自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用表面基材フィルムは、自動車ブレーキディスクアンチラストフィルムにおいて、表面に配置される基材フィルムである。

自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用表面基材フィルムの片面には、好適には本発明の粘着剤を塗布し、乾燥して粘着剤層が設けられている。粘着剤の乾燥は、溶剤や低沸点成分の残留を防ぐために、室温より高い温度で行うことが好ましい。

粘着剤層の厚みは、特に制限ないが、通常1~300 μm であればよく、好ましくは2~150 μm であり、特に好ましくは5~100 μm である。

自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用表面基材フィルムは、種々の材質にすることができるが、好適な材質としては、低密度ポリエチレン樹脂が好ましい。また、低密度ポリエチレン樹脂と高密度ポリエチレン樹脂との混合物、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレン樹脂なども使用できる。

低密度ポリエチレン樹脂の密度は、0.910~0.940 g/cm^3 が好ましく、0.918~0.938 g/cm^3 がより好ましく、0.923~0.933 g/cm^3 が特に好ましい。

自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用表面基材フィルムは、単層で

あってもよいし、同種又は異種の2層以上の多層であってもよい。また、1軸延伸又は2軸延伸等のように延伸処理されていてもよい。

表面基材フィルムの成形方法としては、押出し成形方法、インフレーション成形方法などが挙げられるが、インフレーション成形方法が好ましい。

延伸方法としては、種々の延伸方法が適用できるが、例えば、周速の異なるロール群による縦方向1軸延伸方法、テンターオープンによる横方向1軸延伸方法、これらの組合せによる2軸延伸方法、インフレーションのチューブラー延伸方法等が挙げられる。

表面基材フィルムは、延伸後は、アニーリング処理してもよい。

自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用表面基材フィルムの厚みは、通常20～200 μm の範囲が好ましく、30～100 μm の範囲が特に好ましい。

自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用表面基材フィルムには、200～380nmの波長領域の分光透過率が0～20%となるように、表面基材フィルムの樹脂に対して紫外線吸収剤を含有させてもよい。紫外線吸収剤の含有割合としては、基材フィルムの樹脂の固形分100質量部当たり0.01～20質量部が好ましい。紫外線吸収剤を含有させることにより、耐候性を向上させると共に、屋外に長期間曝される場合にも、被着体への糊残りなくフィルムを剥離することができる。

また、紫外線吸収剤と共に、光安定剤、酸化防止剤などの耐候助剤を含有させることができる。

粘着剤層は、表面基材フィルムの片面に直接塗布することにより、形成してもよく、また、予め剥離シートの剥離剤層面に粘着剤を塗布、乾燥させ粘着剤層を形成した粘着剤層付き剥離シートを調製した後、その剥離シートの粘着剤層の表面と表面基材フィルムと貼り合わせることにより、表面基材フィルムの片面に形成してもよい。粘着剤層の形成方法としては、特に制限なく種々の方法を用いることができ、例えば、エアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ロールナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ナイフコーター、スクリーンコーター、マイヤーバーコーター、

キスコーターなどを用いて、塗布、乾燥させることによる形成方法などが挙げられる。

粘着剤層の表面は、剥離シートで覆うことが好ましい。また、剥離シートを使用しないで、表面基材フィルムの表面に剥離剤を塗布するなどにより剥離性を付与し、表面基材フィルムの非剥離性面に粘着剤層が設けられている粘着フィルムを作成し、その粘着フィルムを剥離性面と粘着剤層の表面が接するようにロール巻きにして保存してもよい。このようにして、粘着剤層の表面を保護することができる。

剥離シートとしては、いずれのものを使用してもよく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリレートなどの各種樹脂よりなるフィルムや、ポリエチレンラミネート紙、ポリプロピレンラミネート紙、クレーコート紙、樹脂コート紙、グラシン紙、上質紙等の各種紙材を基材とし、この基材の粘着剤層との接合面に、必要により剥離処理が施されたものを用いることができる。

この場合、剥離処理の代表例としては、シリコーン系樹脂、長鎖アルキル系樹脂、フッ素系樹脂等の剥離剤よりなる剥離剤層の形成が挙げられる。

剥離シートの厚みは、特に制限されず、適宜選定すればよい。

本発明の自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤により片面に粘着剤層が設けられた自動車ブレーキディスクアンチラスト粘着フィルムを被着体に貼付するには、粘着剤層の表面に剥離シートが覆われている場合はその剥離シートを剥ぎ取り、その粘着剤層をホイールなどの被着体の表面に密着させることにより、行うことができる。また、予め剥離シートの剥離剤層面に粘着剤を塗布、乾燥させ粘着剤層を形成した粘着剤層付き剥離シートを調製した後、その剥離シートの粘着剤層の表面とホイールなどの被着体の表面に密着させ、次いで剥離シートを剥して、その後粘着剤層の表面と表面基材フィルムと貼り合わせることにより、自動車ブレーキディスクアンチラスト粘着フィルムを被着体に貼付してもよい。

実施例

次に、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの例によって、何ら限定されるものではない。

(実施例 1)

表面基材フィルムの製造

密度が 0.928 g/cm^3 である低密度ポリエチレン樹脂を原料として、インフレーションフィルム成型機を用い、厚み $50 \mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂フィルムを作成した。

アクリル系共重合体の製造

温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応装置に、アクリル酸-2-エチルヘキシル 54 質量部、アクリル酸エチル 27 質量部、酢酸ビニル 17 質量部、アクリルアミド 2 質量部、酢酸エチル 100 質量部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリルの重合開始剤の存在下共重合させて、重合平均分子量 800,000 のアクリル系共重合体を得た。

粘着剤層が形成された粘着フィルムの製造

上記の表面基材フィルム（ポリエチレン樹脂フィルム、厚み $50 \mu\text{m}$ ）の片面に、上記のアクリル系共重合体の樹脂分 100 質量部に対してイソシアネート系架橋剤（日本ポリウレタン（株）製、商品名「コロネート L」）を 3.0 質量部添加した混合物を、マイヤーバーで乾燥後の塗布量が $25 \mu\text{m}$ となるように室温（ 25°C ）で塗布、 40°C で乾燥して、架橋させた粘着剤層を形成し、その後上質紙からなる支持体の片面に剥離剤としてシリコーン樹脂を塗布して剥離層を形成して得られた剥離シート（リンテック（株）製、商品名「KGM-11S 白」）の剥離層と前記粘着剤層とをラミネーターを用いて貼り合わせ、粘着フィルムを作成した。

(実施例 2)

実施例 1 のアクリル樹脂系粘着剤の樹脂成分 100 質量部に対して 3 質量部のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名「チヌビン 326」）、2-（2'-ヒドロキシ-3'-第 3 ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロルベンゾトリアゾール）を混合したものを粘着剤

として使用し、実施例1のポリエチレン樹脂フィルムを表面基材フィルムとして使用した以外は、実施例1と同様にして、粘着フィルムを作成した。粘着フィルムの200～380nmの波長領域の分光透過率は1%未満であった。

(比較例1)

粘着剤として、温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応装置に、アクリル酸-2-エチルヘキシル54質量部、アクリル酸エチル27質量部、酢酸ビニル17質量部、アクリル酸2質量部、及び酢酸エチル100質量部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリルの開始剤の存在下共重合させて得られた重合平均分子量800,000のアクリル樹脂系粘着剤を使用した以外は、実施例1と同様な粘着フィルムを作成した。

(比較例2)

粘着剤として、温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応装置に、アクリル酸-2-エチルヘキシル54質量部、アクリル酸エチル27質量部、酢酸ビニル17質量部、アクリルアミド2質量部、及び酢酸エチル100質量部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリルの開始剤の存在下共重合させて得られた重合平均分子量400,000のアクリル樹脂系粘着剤を使用した以外は、実施例1と同様な粘着フィルムを作成した。

(比較例3)

粘着剤として、温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応装置に、アクリル酸-2-エチルヘキシル54質量部、アクリル酸エチル27質量部、酢酸ビニル17質量部、アクリルアミド2質量部、及び酢酸エチル100質量部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリルの開始剤の存在下共重合させて得られた重合平均分子量1,200,000のアクリル樹脂系粘着剤を使用した以外は、実施例1と同様な粘着フィルムを作成した。

粘着フィルムの物性の測定

実施例及び比較例で得られた粘着フィルムについて、下記に示した粘着力の測定、サンシャインウエザオメーター（以下、SWOMという）試験、自動車走行後のフィルムの剥がれ試験及び被着体汚染性試験を行った。その結果を表1に示した。

(1) 粘着力の測定

上記の実施例及び比較例で得られた粘着フィルムについて、23℃、50%RH環境下で、JIS Z0237に準拠し、被着体はアルミニウム板に塗料（関西ペイント（株）製、商品名「マジクロンALC-2-1」）を塗装したものを使用して、粘着力を測定した。

(2) SWOM試験

上記の実施例及び比較例で得られた粘着フィルムを、SWOM（スガ試験機（株）製、商品名「サンシャインスーパーロングライフウェザオメーター WEL-SUN-HCH」）に入れて、500時間及び1000時間の照射後の粘着力を、上記の測定方法により測定した。

(3) 自動車走行後のフィルムの剥がれ試験

上記の実施例及び比較例で得られた粘着フィルムを自動車（トヨタ自動車（株）製、商品名「セルシオ」）のアルミホイールの表面に貼付して、自動車を時速80kmで、60分間走行させたときの粘着フィルムの剥がれを下記の基準で評価した。

○：剥がれなし。

×：剥がれあり。

(4) 被着体汚染性試験

上記の実施例及び比較例で得られた粘着フィルムをアルミニウム板に塗料（関西ペイント（株）製、商品名「マジクロンALC-2-1」）を塗装した被着体に貼付し、その状態でSWOM試験を行い、SWOM試験500時間及び1000時間後に取り出し、粘着フィルムを被着体から剥離したときの、被着体の汚染状態を下記の基準で評価した。

○：被着体の汚染なし。

×：被着体の汚染あり。

表 1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|--------------------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|
| アクリル系共重合体の架橋化基点 | アクリル アミド | アクリル アミド | アクリル 酸 | アクリル アミド | アクリル アミド |
| アクリル系共重合体の重量平均分子量 | 80万 | 80万 | 80万 | 40万 | 120万 |
| 紫外線吸収剤（質量部） | — | 3 | — | — | — |
| 23℃、50%RH環境下の粘着力（N/25mm） | 7.0 | 7.1 | 4.5 | 6.2 | 6.1 |
| SWOM500hr 後の粘着力（N/25mm） | 8.2 | 7.3 | 7.9 | — | — |
| SWOM1000hr 後の粘着力（N/25mm） | 10.8 | 7.3 | — | — | — |
| 自動車走行後の剥がれ | ○ | ○ | × | × | × |
| SWOM500hr 後の被着体汚染 | ○ | ○ | × | — | — |
| SWOM1000hr 後の被着体汚染 | × | ○ | — | — | — |

実施例 1 は、アクリル系共重合体の重量平均分子量が 800,000 であるので、23℃、50RH 環境下の粘着力が高く、自動車走行試験後のフィルムの剥がれもない。また、SWOM 試験 500 時間後の被着体汚染もなく、アクリルアミドを架橋化基点として、ポリイソシアネート化合物で架橋した場合の高粘着力、高凝集力を実証できた。

実施例 2 は、実施例 1 の粘着剤に紫外線吸収剤を添加しているものであり、実施例 1 と同様、自動車走行試験後のフィルムの剥がれが見られなかった。また、実際の使用条件では SWOM 試験 1000 時間に相当する実曝環境に曝されることはないが、SWOM 試験 1000 時間後でさえも被着体汚染がなく、紫外線による粘着剤の劣化を抑制できることを実証できた。

比較例 1 は、架橋化基点のモノマー単位をアクリル酸としたものであり、実施例 1 と同様、ポリイソシアネート化合物で架橋したものである。この比較例 1 を実施例 1 と比較すると、比較例 1 は、粘着力が低く、自動車走行試験後にフィルムの剥がれが観察された。

比較例 2 は、実施例 1 と同様の組成の粘着剤であるが、重量平均分子量が 40

0, 000に低く制御されているので、実施例1と比較して、粘着力が低く、自動車走行試験後にフィルムの剥がれが観察された。

比較例3は、実施例1と同様の組成の粘着剤であるが、重量平均分子量が1200, 000に高く制御されているので、実施例1と比較して、粘着力が低く、自動車走行試験後にフィルムの剥がれが観察された。

本発明の自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤は、表面基材フィルムの片面に塗布することにより、自動車ブレーキディスクアンチラストフィルムとして利用できる。

請求の範囲

1. (メタ) アクリルアミド系モノマーに基づく単位を有し、重量平均分子量が500,000～1,100,000であるアクリル系共重合体を、その(メタ) アクリルアミド系モノマーに基づく単位を架橋化基点とし、ポリイソシアネート化合物で架橋させて得られるアクリル樹脂系粘着剤からなることを特徴とする自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤。
2. 前記アクリル系共重合体中の(メタ) アクリルアミド系モノマーに基づく単位の含有量が前記アクリル系共重合体100質量部当たり0.01～30質量部である請求項1に記載の自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤。
3. 200～380nmの波長領域の分光透過率が0～20%となるように、アクリル樹脂系粘着剤100質量部当たり0.01～20質量部の割合で紫外線吸収剤を含有させている請求項1又は2に記載の自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム用粘着剤。
4. 請求項1～3のいずれかに記載の粘着剤からなる粘着剤層が表面基材フィルムの片面に設けられていることを特徴とする自動車ブレーキディスクアンチラストフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B60B7/06, C09J7/02, 133/26, F16D65/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B60B7/00-7/06, C09J7/02, 133/26, F16D65/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 7-309510 A (Honda Motor Co., Ltd.), 28 November, 1995 (28.11.95), Page 1, left column, line 47 to right column, line 1 (Family: none) | 1-4 |
| Y | JP 2003-119446 A (Nippon Kabaito Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 April, 2003 (23.04.03), Page 1, left column, lines 1 to 22; page 7, right column, lines 3 to 10; table 1 (Family: none) | 1-4 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April, 2005 (26.04.05)

Date of mailing of the international search report

17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005982

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 8-225775 A (Nippon Kabaito Kogyo Kabushiki Kaisha), 03 September, 1996 (03.09.96), Page 4, right column, lines 36 to 41 (Family: none) | 1-4 |
| A | JP 2003-267001 A (Honda Motor Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Figs. 1 to 6 (Family: none) | 1-4 |
| A | JP 2002-517345 A (Daimler Chrysler AG.), 18 June, 2002 (18.06.02), Figs. 1 to 5 & US 6428112 B1 & EP 1085988 A & WO 99/064255 A1 & DE 98010270 U1 & BR 9911118 A | 1-4 |
| A | US 5039172 A (THE EXCELLO SPECIALTY CO.), 13 August, 1991 (13.08.91), Figs. 1 to 6 (Family: none) | 1-4 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B60B7/06, C09J7/02, 133/26, F16D65/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B60B7/00-7/06, C09J7/02, 133/26, F16D65/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | JP 7-309510 A (本田技研工業株式会社) 1995.11.28, 第1頁左欄第47行-右欄第1行 (ファミリーなし) | 1-4 |
| Y | JP 2003-119446 A (日本カーバイド工業株式会社) 2003.04.23, 第1頁左欄第1-22行, 第7頁右欄第3-10行, 表1 (ファミリーなし) | 1-4 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小関 峰夫

電話番号 03-3581-1101 内線 3381

3Q

8511

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 8-225775 A (日本カーバイド工業株式会社) 1996.09.03, 第4頁右欄第36-41行 (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | JP 2003-267001 A (本田技研工業株式会社) 2003.09.25, 図1-6 (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | JP 2002-517345 A (ダイムラークライスラー・アクチェ ンゲゼルシャフト) 2002.06.18, Fig 1-5 & US 6428112 B1 & EP 1085988 A & WO 99/064255 A1 & DE 98010270 U1 & BR 9911118 A | 1-4 |
| A | US 5039172 A (THE EXCELLO SPECIALT Y Co.,) 1991.08.13, FIG 1-6 (ファミリーなし) | 1-4 |